

**Method for manufacturing fluoroalcohol**

Patent Number: EP0968990  
Publication date: 2000-01-05  
Inventor(s): TAKAKI SHOJI (JP); YOSHIZAWA TORU (JP)  
Applicant(s): DAIKIN IND LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ EP0968990, A3  
Application Number: EP19990118063 19990923  
Priority Number(s): JP19990067714 19990315  
IPC Classification: C07C29/44 ; C07C31/38  
EC Classification: C07C29/44  
Equivalents: CN1266836, ☐ JP2000256239 (JP00256239), JP3026804B2, ☐ US6294704

**Abstract**

The invention relates to a method for manufacturing a fluoroalcohol represented by formula (1)  $H(CFR_{<1>}CF_2)_nCH_2OH$  (wherein  $R_{<1>}$  represents F or  $CF_3$ , when  $n=1$ ;  $R_{<1>}$  represents F, when  $n=2$ ) by reacting methanol with tetrafluoroethylene or hexafluoropropylene in the presence of a free radical generator, wherein the method comprises the steps of: feeding a reaction mixture into a distillation column; distilling off methanol from the top of the distillation column; withdrawing a bottom fraction comprising the fluoroalcohol from the bottom of the distillation column; removing a fraction comprising water and HF from the distillation column by side cut; feeding methanol from the top of the distillation column back into a reactor for recycling; and

purifying the bottom fraction to recover the fluoroalcohol represented by formula (1).  

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3026804号

(P 3 0 2 6 8 0 4)

(45)発行日 平成12年 3 月 27 日 (2000. 3. 27)

(24)登録日 平成12年 1 月 28 日 (2000. 1. 28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
C07C 29/44		C07C 29/44
29/80		29/80
31/38		31/38
// C07B 61/00	300	C07B 61/00 300

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-67714

(22)出願日 平成11年 3 月 15 日 (1999. 3. 15)

(73)特許権者 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号

梅田センタービル

(72)発明者 高木 祥二

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキ

ン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 吉沢 透

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキ

ン工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外 9 名)

審査官 藤森 知郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素アルコールの製造法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】メタノール及びテトラフルオロエチレン若しくはヘキサフルオロプロピレンをラジカル発生源の存在下に反応させて下記式 (1)



〔n=1 のとき R<sup>1</sup> は F または CF<sub>3</sub> を示す。n=2 のとき R<sup>1</sup> は F を示す。〕で表されるフッ素アルコールを製造する方法において、反応液を蒸留塔に導いて、塔頂よりメタノールを留出せしめ、水と HF を含有するサイドカット留分、式 (1) のフッ素アルコールを含むボトム液に分け、塔頂より得られたメタノールを反応器に戻して再利用し、前記ボトム液は精製工程に導いて式 (1) のフッ素アルコールを回収するフッ素アルコールの製造法。

【請求項 2】メタノール及びテトラフルオロエチレン若

2

しくはヘキサフルオロプロピレンをラジカル発生源の存在下に反応させて下記式 (1)



〔n=1 のとき R<sup>1</sup> は F または CF<sub>3</sub> を示す。n=2 のとき R<sup>1</sup> は F を示す。〕で表されるフッ素アルコールを製造する方法において、反応液を第 1 蒸留塔に導いて、塔頂よりメタノールを留出せしめ、水、HF 及び式 (1) のフッ素アルコールを含有する第 1 蒸留塔ボトム液に分け、第 1 蒸留塔ボトム液を第 2 蒸留塔に導いて、塔頂留分として水と HF を含有する液を抜き出し、式 (1) のフッ素アルコールを含有する第 2 蒸留塔ボトム液に分け、第 1 蒸留塔の塔頂より得られたメタノールを反応器に戻して再利用し、第 2 蒸留塔ボトム液は精製工程に導いて式 (1) のフッ素アルコールを回収するフッ素アルコールの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般式(1)



( $n=1$ のとき $R'$ はFまたは $CF_3$ を示す。 $n=2$ のとき $R'$ はFを示す。)で表されるフッ素アルコールの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 $H(CF_2CF_3)_n.CH_2OH$  ( $n=1, 2$ )の製造法としては特開昭54-154707号公報および米国特許2559628号に記載されるように、過剰のメタノールとテトラフルオロエチレンを $t$ -ブチルオクチルパーオキシドの存在下に反応させることにより、 $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$  ( $n$ は最高12)のテロマー混合物が得られることが記載されている。

【0003】この反応では、過剰量のメタノールを用いているため、メタノールの回収を効率よく行う必要がある。

【0004】本発明の目的は、メタノールを効率的に回収するフッ素アルコールの製造法にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、反応混合物からのメタノールの回収について検討を重ねた結果、反応混合物中に存在する水及びHFが回収メタノール中に混入すると、該回収メタノールを反応器にリサイクルする際に、反応を阻害することを発見し、水及びHFをメタノールと分離して回収することにより、効率的なメタノールの回収が行えることを見出した。

【0006】本発明は、項1～項2に関する。項1. メタノール及びテトラフルオロエチレン若しくはヘキサフルオロプロピレンをラジカル発生源の存在下に反応させて下記式(1)



( $n=1$ のとき $R'$ はFまたは $CF_3$ を示す。 $n=2$ のとき $R'$ はFを示す。)で表されるフッ素アルコールを製造する方法において、反応液を蒸留塔に導いて、塔頂よりメタノールを留出せしめ、水とHFを含有するサイドカット留分、式(1)のフッ素アルコールを含むボトム液に分け、塔頂より得られたメタノールを反応器に戻して再利用し、前記ボトム液は精製工程に導いて式(1)のフッ素アルコールを回収するフッ素アルコールの製造法(以下、第1発明という)。項2. メタノール及びテトラフルオロエチレン若しくはヘキサフルオロプロピレンをラジカル発生源の存在下に反応させて下記式

(1)



( $n=1$ のとき $R'$ はFまたは $CF_3$ を示す。 $n=2$ のとき $R'$ はFを示す。)で表されるフッ素アルコールを製造する方法において、反応液を第1蒸留塔に導いて、塔頂よりメタノールを留出せしめ、水、HF及び式(1)

のフッ素アルコールを含有する第1蒸留塔ボトム液に分け、第1蒸留塔ボトム液を第2蒸留塔に導いて、塔頂留分として水とHFを含有する液を抜き出し、式(1)のフッ素アルコールを含有する第2蒸留塔ボトム液に分け、第1蒸留塔の塔頂より得られたメタノールを反応器に戻して再利用し、第2蒸留塔ボトム液は精製工程に導いて式(1)のフッ素アルコールを回収するフッ素アルコールの製造法(以下、第2発明という)。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の製造法において、テトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンに対しメタノールを過剰量使用する。反応温度は40～140℃程度、反応時間は3～12時間程度、反応圧力は、0.2～1.2MPa程度である。反応は、例えば高圧反応釜で行うことができる。反応系内は窒素、アルゴン等の不活性ガスで置換するのが好ましい。

【0008】フッ素アルコールの製造反応は、受酸剤の存在下に行うのが好ましい。受酸剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩及び炭酸水素塩、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、ソーダライム、炭酸バリウムなどが挙げられる。受酸剤は、反応系を強アルカリ性にすることなく、反応時に発生するHFなどの酸をトラップできるものが好ましい。

【0009】受酸剤の使用量は、特に限定されないが、テトラフルオロエチレン又はヘキサフルオロプロピレン1モルあたり、0.001～0.1モル程度使用できる。

【0010】ラジカル発生源としては、反応開始剤、UVおよび熱からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用できる。ラジカル発生源がUVであるとき、中圧又は高圧水銀灯からのUVを例示できる。ラジカル発生源が熱であるとき、250～300℃の温度を例示できる。反応開始剤としては、過酸化物が例示でき、反応温度における半減期が約10時間となる反応開始剤を好ましく例示できる。

【0011】好ましいラジカル発生源としては、パーブチルD(ジ- $t$ -ブチルパーオキシド)、パーブチルO( $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート)またはパーブチルI( $t$ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート)が好ましく例示される。反応開始剤の使用量は、テトラフルオロエチレン又はヘキサフルオロプロピレン1モルあたり、通常0.005～0.1モル程度である。

(1)第1発明について

図1に示すように、メタノール及びテトラフルオロエチレン若しくはヘキサフルオロプロピレンの反応液は、反応終了後、反応器から蒸留塔に導かれる。この反応液中には、HF及び水が各々300～1000ppm程度含

まれる。蒸留塔は、メタノールを塔頂から留出するために加熱される。該蒸留塔では、メタノールが頂部に位置し、フッ素アルコールが底部に位置するが、蒸留塔の中段において、HF及び水が3000ppm~3%程度に濃縮される。HF及び水が濃縮された層はサイドカット留分として蒸留塔から抜き出される。サイドカット留分の温度は80~120℃/0.1MPa程度である。

【0012】ボトム液は蒸留による精製工程に導いて式

(1)のフッ素アルコールを回収することができる。なお、原料としてテトラフルオロエチレンを用いた場合、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ のフッ素アルコールを含む混合物が得られるので、図3に示すように、精製工程において $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ と $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ を順次分離してもよい。

(2)第2発明について

メタノール及びテトラフルオロエチレン若しくはヘキサフルオロプロピレンの反応液は、反応終了後、反応器から第1蒸留塔に導かれる。第1蒸留塔は、塔頂からメタノールを留出するために加熱され、メタノール以外の成分はボトムから抜き出され、第2蒸留塔に送られる。塔頂から得られたメタノールは、反応器にリサイクルされる。第2蒸留塔では、塔頂からHF及び水を含有する留分を抜き出し、ボトムからフッ素アルコールを含む混合物を抜き出し、精製工程に送られ、目的とする式(1)のフッ素アルコールを精製する。

【0013】本発明のフッ素アルコールは、基板上にレーザーによる情報の書き込み及び/又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体を製造する際の溶剤として好適である。

【0014】基板上にレーザーによる情報の書き込み及び/又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体は、本発明の一般式(1)のフッ素アルコールを含む溶剤、好ましくは該フッ素アルコールを含むフッ素系溶剤に色素を溶解し、得られた溶液を基板上に塗布、乾燥するなどの常法に従い、色素を含む記録層を形成して製造できる。該色素としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、スクワリリウム系色素、アズレニウム系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノン系色素、アルミニウム系色素、ジインモニウム系色素、金属錯塩系色素等が挙げられる。基板としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステル、ポリ塩化ビニルなどのプラスチック、ガラス、セラミックスが挙げられる。尚、記録層と基板の間に平面性の改善、接着力の向上、記録層の変質防止等の目的で下塗層を設けてもよく、記録層の上には保護層を設けてもよい。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、基板上にレーザーによる情報の書き込み及び/又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体(CD-R、DVD-R等の光ディスクなど)、フィルムの感光体の製造に好適な、不純物を実質的に含まない $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ および $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を容易に製造することができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を用いてより詳細に説明する。

実施例1

高压反応釜にメタノール(2L)、パーブチルD(45g)および炭酸カルシウム(30g)を仕込む。反応釜を窒素置換した後テトラフルオロエチレンを初期速度600g/hrで仕込み、温度125℃、圧力0.8MPaに制御し、6時間反応させた。

【0017】反応混合物を図1に示すようなフローに従い、メタノールを含む塔頂留分、HFおよび水を含有するサイドカット留分、フッ素アルコールを含むボトム成分に分離した。該ボトム成分から図3に示すように、順次 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ および $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ を分離した。

【0018】分離は、以下のように行った。

【0019】HF及び水を各々300~1000ppm含む反応液を蒸留塔へ仕込む。蒸留塔の圧力を0.1MPaに制御しながらスチルを加熱する。

【0020】蒸留塔の塔頂よりメタノールを、留出温度80~90℃で留出させる。塔頂より留出したメタノールには、HFが10ppm以下、好ましくは5ppm以下、より好ましくは2ppm以下含まれ、水は3000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下含まれる。

【0021】蒸留塔の中段より留出温度80~120℃で、メタノール及び $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を主成分とし、HF及び水が各々3000ppm~3%に濃縮されたサイドカット留分を抜き出す。

【0022】蒸留塔の塔底からは、フッ素アルコールの混合物が抜き出され、蒸留による精製工程に供され、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ のフッ素アルコールが順次蒸留により分離精製される。

実施例2

実施例1で得た反応混合物について、図2に示すフローに従い、メタノールを含む第1蒸留塔の塔頂留分、第2蒸留塔のHFおよび水を含有する塔頂留分、フッ素アルコールを含むボトム成分に分離した。

【0023】分離は、以下のように行った。

【0024】先ず、HF及び水を各々300~1000ppm含む反応液を第1蒸留塔へ仕込む。第1蒸留塔の圧力を0.1MPaに制御しながらスチルを加熱する。

【0025】第1蒸留塔の塔頂よりメタノールを、留出

温度80～90℃で留出させる。

【0026】第1蒸留塔の塔底からは、メタノール、フッ素アルコールを主成分とし、水及びHFを含む混合物を抜き出し、第2蒸留塔に送る。

【0027】第2蒸留塔の圧力を0.1MPaに制御しながらスチルを加熱する。

【0028】第2蒸留塔の塔頂よりメタノール、HF及び水を含む留分を、留出温度80～120℃で留出させ、第2蒸留塔の塔底よりフッ素アルコールの混合物が抜き出され、蒸留による精製工程に供され、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ のフッ素アルコールが順次蒸留により分離精製される。

【0029】尚、図3に示すように、反応液又はメタノール留分を除いたボトム成分を第1蒸留塔に導いてメタノールを回収し、次いで第2蒸留塔で $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (N=1)の蒸留を行い、さらに第3蒸留塔で $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  (N=2)の蒸留を行うことで、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及び $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ 分離を同時に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様を示す図である。

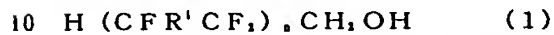
【図2】本発明の一実施態様を示す図である。

【図3】本発明の一実施態様を示す図である。

【要約】

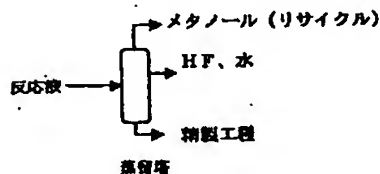
【課題】純粋なフッ素アルコールを提供する。

【解決手段】メタノール及びテトラフルオロエチレン若しくはヘキサフルオロプロピレンをラジカル発生源の存在下に反応させて下記式(1)

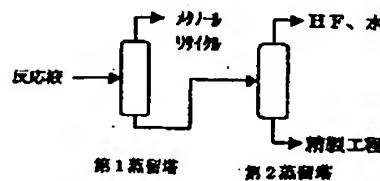


〔n=1のときR'はFまたは $\text{CF}_3$ を示す。n=2のときR'はFを示す。〕で表されるフッ素アルコールを製造する方法において、反応液を蒸留塔に導いて、塔頂よりメタノールを留出せしめ、水とHFを含有するサイドカット留分、式(1)のフッ素アルコールを含むボトム液に分け、塔頂より得られたメタノールを反応器に戻して再利用し、前記ボトム液は精製工程に導いて式(1)のフッ素アルコールを回収するフッ素アルコールの製造法。

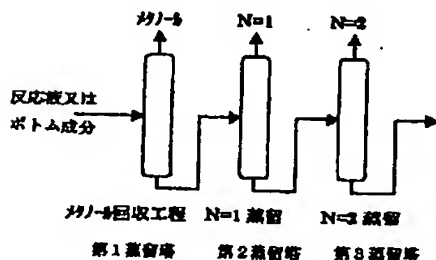
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(56) 参考文献

特開 昭54-154707 (JP, A)  
特開 平3-5434 (JP, A)  
特開 平10-53540 (JP, A)  
特開 平5-201900 (JP, A)

☆ 0300

C07C 31/38

C07C 31/04

C07B 63/00

CA (STN)

REGISTRY (STN)

(58) 調査した分野(Int. Cl., DB名)

C07C 29/44

C07C 29/80

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C07C 29/44

C07C 29/80

C07C 31/38

C07C 31/04

C07B 63/00

CA (STN)

REGISTRY (STN)

PatoliS-Net:TTY  
<3001:P30>remote parity:E  
<3001:P30>fac: p(256,256).w(2,2).d(19200,19200)  
com

ENTER TERMINAL ID

SF

ENTER LOGON

LOGON

ENTER USER-ID

=====

ENTER PASSWORD

\*\*\*\*\*

ENTER USER-CODE

1PAT

\*\* PATOLIS オンライン サービス 開始 \*\* 2000/04/07 09:36:24

3月25日ファイル更新実施。各ファイルの審判データは更新の対象外。

特許：書誌 平成12. 3.10発行分迄 | 特許・実用・意匠・商標の各ファイルとも  
実用：書誌 平成12. 3.10発行分迄 | 審査経過は、平成12. 2.25特許庁入力分迄  
意匠：書誌 平成12. 3.10発行分迄 | 審判経過は、平成11.12.24特許庁入力分迄  
商標：書誌 平成12. 3.10発行分迄 | 詳しい蓄積状況はINFORMATIONをご覧ください。  
INPADOC は 2000年第 8週受付分迄 | 次回ファイル更新は 4月 8日の予定です。

?

FILE P

特許ファイルに接続しました。 2000/04/07 09:36:26

?

F RX=3026804

RN=3026804

S1 P 0

?

F AN=H1167714

AN=H1167714

S2 P 0

?

LOGOFF

\*\* PATOLIS オンライン サービス 終了 \*\* 2000/04/07 09:37:00

\*\*\* セッション料金 \*\*\* 2000/04/07

ユーザ-ID : UKS0031 ユーザコード : 1PAT セッション時間 9:36:24- 9:37:00

接続時間料金

P (特許) 0:00:34 100円

無料 0:00:02

検索料金

ターム 2個 60円

セッション合計料金 160円 価格は、税抜きです。

<3001:P30>clr dte originated - local directive  
245 received invitation to clear

PatoliS-Net: